

DERWENT-ACC-NO: 1992-085293

DERWENT-WEEK: 199211

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: High shape-retaining adhesive epoxy!  
resin compsn.

moulded part - comprises sheet of  
curable, but uncured epoxy! resin contg. thermoplastic  
resin and curing agent,  
blanked out and heat cured

PATENT-ASSIGNEE: TOYO RUBBER IND CO LTD[TOYF]

PRIORITY-DATA: 1990JP-0135104 (May 24, 1990)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PAGES	PUB-DATE	
LANGUAGE		MAIN-IPC	
JP 04028724 A		January 31, 1992	N/A
005	N/A		

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DATE	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO
JP 04028724A		N/A	
1990JP-0135104		May 24, 1990	

INT-CL (IPC): C08J005/12, C08L063/00

RELATED-ACC-NO: 1991-313686, 1992-241890

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 04028724A

BASIC-ABSTRACT:

Sheet made of a curable but uncured epoxy resin composition  
consists of 100  
pts. wt. of an epoxy resin, 5-50 pts. wt. of a  
thermoplastic resin with a  
number average molecular weight of more than 5,000, 5-300  
pts. wt. of an  
inorganic filler and a curing agent and is blanked out

after an adherend  
surface shape, and heat-cured.

The blanked sheet is melted, bonded with the adherend  
surface and gelatinised  
at temp. at which it melts but does not sag, and, cured at  
higher temp. at  
which it does not sag, to give shape-retaining, adhesive  
moulded part. The  
moulded part is also claimed.

The epoxy resin is, e.g. bisphenol A type epoxy resin. The  
thermoplastic resin  
with a number average molecular weight of more than 5,000  
is, e.g. polyamide  
resin, polycarbonate resin or polyester resin. The  
inorganic filler is, e.g.  
mica or silica. The curing agent is, e.g. diethylene  
triamine, phthalic acid  
or phenol.

USE/ADVANTAGE - Used for sealing of electrical and  
electronic parts. Has high  
shape-retaining and anti-sagging properties.

In an example, an example product gelatinised at 100 deg.  
C and cured at 150  
deg. C has a width expand of a line written on a ceramic  
board of 0.1 mm as  
opposed to 0.8 mm for a comparative example prod.  
gelatinised at 80 deg. C and  
cured at 150 deg. C.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: HIGH SHAPE RETAIN ADHESIVE POLYEPOXIDE RESIN  
COMPOSITION MOULD

PART COMPRISE SHEET CURE UNCURED POLYEPOXIDE  
RESIN CONTAIN  
THERMOPLASTIC RESIN CURE AGENT BLANK HEAT CURE

DERWENT-CLASS: A21 A85 L03

CPI-CODES: A05-A01B1; A08-D01; A08-R01; A11-C02; A12-E01;  
A12-S07; L03-A;  
L03-J; L04-C20A;

UNLINKED-DERWENT-REGISTRY-NUMBERS: 0554U; 0868U ; 0928U ;

1694U ; 5272U

POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:

Key Serials: 0035 0205 0218 0231 1282 1283 1291 1292 1373  
1601 2020 2198 2211  
2218 2285 2286 2295 2300 2488 2493 2510 2522 2545 2585 2604  
2682 2737 2738 3183

Multipunch Codes: 014 04- 040 075 141 143 144 155 157 158  
199 220 221 226 229  
231 273 308 310 335 336 341 359 400 437 446 473 476 48- 502  
52- 541 542 575 583  
589 609 623 627 720 721 020 021 023 128 128 129 129 137 160  
202 219 221 221 228  
228 229 230 248 249 251 252 254 258 260 268 273 273 318

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1992-039253

⑤ Int. Cl.<sup>5</sup>

C 08 J 5/12  
// C 08 L 63:00

識別記号

CFC

庁内整理番号

8517-4F

⑬ 公開 平成4年(1992)1月31日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全5頁)

⑭ 発明の名称 接着性高形状保持性成形体

⑯ 特 願 平2-135104

⑰ 出 願 平2(1990)5月24日

⑱ 発 明 者 清 水 敏 喜 大阪府茨木市西中条町5番7号 東洋ゴム工業株式会社技術開発研究所内

⑲ 発 明 者 松 村 実 大阪府茨木市西中条町5番7号 東洋ゴム工業株式会社技術開発研究所内

⑳ 出 願 人 東洋ゴム工業株式会社 大阪府大阪市西区江戸堀1丁目17番18号

㉑ 代 理 人 弁理士 田 村 巖

明 細 書

1. 発明の名称

接着性高形状保持性成形体

2. 特許請求の範囲

(1) エポキシ樹脂100重量部に対して、数平均分子量5000以上の熱可塑性樹脂5～50重量部、無機充填剤5～300重量部、硬化剤を含有する硬化可能な実質上未硬化状態のエポキシ樹脂組成物のシートを被接着面の形状に準じて打ち抜き、この打ち抜き成形品を熱硬化させるのに、第1段階として打ち抜き成形品が被接着物に溶融して接着し、かつ流れ出さない温度でゲル化させ、第2段階として第1段階よりも高温でエポキシ樹脂組成物が流れ出すことなく硬化させるという2段階に分けて硬化させることを特徴とする接着性高形状保持性成形体。

(2) 上記のエポキシ樹脂組成物シートの片面に厚み20～200μmのプラスチックフィルムをラミネートしたシートを被接着面の形状に準じて打ち抜き、上記請求項1記載の2段階に分けて硬化させるこ

とを特徴とする接着性高形状保持性成形体。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明はC O B(チップオンボード)流れ防止枠、コイルの防錆等のように、接着剤が必要な箇所だけを接着し、不必要部に流れ出さないことが必要な電気・電子分野の封止・封口用成形体に関する。(従来の技術)

C O Bの流れ防止枠は従来

- (1) エポキシ樹脂等の硬化物を棒状に成形したものを液状の接着剤で基板と接着する方法、
- (2) 多層の基板を用いてチップ搭載部を基板上面より低い位置にして樹脂の流れ性を制御する方法、
- (3) スクリーン印刷法にて棒を形成する方法等が挙げられる。

上記のうち低コスト及び量産性から印刷法が有利であるが肉厚を厚くすることが困難である。又、コイルの防錆等のように必要な箇所だけを封口する場合、液状のエポキシ樹脂を数回に分けて塗布するという方法が行われているが、作業能率が非

常に悪く、固型のエポキシ樹脂を使用する場合も流れ性を完全に制御するのは難しかった。

(発明が解決しようとする課題)

本発明の目的は、例えばCOB流れ防止枠において枠の線幅保持性が高く基板との接着性も良好で、又基板上に設置するだけなので作業性が簡便である接着性高形状保持性成形体を提供することにある。

又コイルの防錆において封口したい部分だけを封口でき、不必要な箇所に接着剤が流れない接着性高形状保持性成形体を提供することにある。

(課題を解決するための手段)

本発明はエポキシ樹脂100重量部に対して、数平均分子量5000以上の熱可塑性樹脂5～50重量部、無機充填剤5～300重量部、硬化剤を含有する硬化可能な実質上未硬化状態のエポキシ樹脂組成物のシートを被接着面の形状に準じて打ち抜き、この打ち抜き成形品を熱硬化させるのに、第1段階として打ち抜き成形品が被接着物に溶融して接着し、かつ流れ出さない温度でゲル化させ、第2段

階として第1段階よりも高温でエポキシ樹脂組成物が流れ出すことなく硬化させるという2段階に分けて硬化させることを特徴とする接着性高形状保持性成形体に係る。

本発明で用いられるエポキシ樹脂としては、ビスフェノールA型エポキシ樹脂〔油化シエルエポキシ(株)製、エピコート328, 834, 1001, 1002, 1003, 1004, 1005, 1007, 1010, 1100L等〕、臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂〔油化シエルエポキシ(株)製、エピコート5050, 5051, 5051H等〕、 $\alpha$ -クレゾールノボラック型エポキシ樹脂〔住友化学(株)製、ESC N-220L, ESC N-220F, ESC N-220H, ESC N-220HH等〕、臭素化ノボラック型エポキシ樹脂〔日本化薬(株)製、BREN-S等〕、フェノールノボラック型エポキシ樹脂〔住友化学(株)製、ESP N-180等〕及びこれらを変性したエポキシ樹脂が挙げられる。これらのエポキシ樹脂は併用することも可能である。又、室温で液状のエポキシ樹脂であつても、又、Bステージ状のエポキ

シ樹脂であつても、これらの混合物が室温(25℃)で固型であれば使用可能であるが、好ましくはこの混合物の融点を50～120℃に調整するのが良い。

本発明で用いられる数平均分子量(以下、単に分子量という)5000以上の熱可塑性樹脂としては、ポリアミド系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリエステル系樹脂、シリコン系樹脂、フェノキシ樹脂、塩化ビニル系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ABS系樹脂、ポリビニルアルコール系樹脂、アイオノマー系樹脂、ノタクリル系樹脂、ポリフェニレンオキサイド系樹脂、塩素化ポリエチレンなどの熱可塑性樹脂或いはエラストマー、天然ゴム、イソプレングム、ブタジエンゴム、スチレンブタジエンゴム、ニトリルゴム、クロロブレンゴム、シリコンゴム、ノルボルネンポリマーなどのゴムが例示できる。

本発明で用いる熱可塑性樹脂は未硬化状態におけるシートの機械的強度を改善し流れ性を制御するのが目的であり、分子量が5000未満ではその改善効果が小さく、シートは非常に脆く、一方分子

量が100000以上となると融点が高く、また溶融粘度が大きくなる為、混合温度が高くエネルギーロスが大きく、又シートにしたものが加熱溶融しにくいので、分子量は100000以下が望ましい。又添加量が5重量部未満であると未硬化状態におけるシートの機械的強度(特に打ち抜き工程における機械的強度)が小さく50重量部を越えるとエポキシ樹脂の耐熱性や耐溶剤性等の特性を損なう。

本発明に用いられる無機充填材としてはマイカ、シリカ、ガラス繊維、ガラスフレーク、ガラス粉、炭素繊維、タルク、炭酸カルシウム及び $\text{Li}_2\text{O}$ ・ $\text{Al}_2\text{O}_3$ ・ $\text{SiO}_2$ 等が例示される。無機充填材の配合量はエポキシ樹脂100部(重量部、以下同様)に対して、5～300部であるが、好ましくは30～100部である。配合量が5部よりも少ないと熱膨張係数の低下はあまり期待できず、フィルムとの熱膨張係数の差により硬化時にフィルムが反る場合がある。300部よりも多くなると見掛け粘度が大きくなり混合時の発熱により硬化反応が進んでしまい実質上未硬化状態にするのが不可能になり、

又、被接着物との接着力も低下する。

本発明において硬化剤の例として、アミン系硬化剤、酸無水物系硬化剤、フェノール樹脂系硬化剤、触媒系硬化剤等、エポキシ樹脂と硬化反応可能な硬化剤であれば特に限定はない。

アミン類の具体例としては、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、ビス(ヘキサメチレン)トリアミン、トリメチルヘキサメチレンジアミン、メセンジアミン、イソホレンジアミン、メタキシリレンジアミン、3,9-ビス(3-アミノプロピル)-2,4,8-テトラスピロ〔5.5〕ウンデカン、メタフェニレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン、4,4'-メチレンビス(2-クロロアニリン)及びこれとエポキシ樹脂とのアダクト等を、酸無水物の具体例としては、無水フタル酸、無水トリメツト酸、無水ピロメリツト酸、無水ベンゾフェノンテトラカルボン酸、無水マレイン酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、無水メチルナジック酸、無水メチルシクロヘキセンテ

トラカルボン酸、テトラクロロ無水フタル酸、テトラブロモ無水フタル酸等を、フェノール類の具体例としては、フェノール、*o*-クレゾールノボラック、フェノールノボラック、フェノールアラキル等を挙げることができる。触媒系硬化剤としては例えばベンジルジメチルアミン、2,4,6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール、ピペリジン、ピリジン、ピコリン等の3級アミンや、2-エチル-4-メチルイミダゾールで代表されるイミダゾール類、その他1,8-ジアザビシクロ〔5.4.0〕ウンデセン、BF<sub>3</sub>等のルイス酸、ジシアンジアミド、アミンイミド、有機酸ヒドラジド等、またこれらを組合せた混合物や、塩、錯体等に変性したもの等を挙げることができる。硬化剤の配合量は通常触媒系硬化剤の場合はエポキシ樹脂100に対し0.1~20phr、その他の場合はエポキシ基に対して当量比で0.5~2の範囲とするのが好ましい。

本発明において必要に応じて配合剤、添加剤として充填材、難燃材、補強材、滑材、分散材、界

面活性材、顔料、染料、カツブリング剤等が用いられる。充填材としては無機充填材以外のアラミド繊維、ナイロン繊維等の有機充填材、難燃材としては三酸化アンチモン、水酸化アルミニウム、赤リン、ハロゲン化合物など、滑材、分散材、界面活性剤としてはワックス、ステアリン酸亜鉛、シリコンオイルなど、顔料及び染料としてはカーボンブラック、ベンガラ、チタン白、シアニンブルーなど、カツブリング剤としてはシランカツブリング剤、チタンカツブリング剤などを例示できる。

本発明においては、上記エポキシ樹脂組成物シートに厚み20~200μmのプラスチックフィルムをラミネートしたシートを上記のような2段階に分けて硬化させることもできる。プラスチックフィルムとしてはポリイミドフィルム、ポリアミドイミドフィルム、ポリアミドフィルム、ポリエステルフィルム、ポリカーボネートフィルム、ポリフェニレンスルフィドフィルム、ポリスルホンフィルム、ポリパラフェニレンテレフタルア

ミドフィルム、ポリエーテルスルホンフィルム、ポリフェニレンスルホンフィルム、ポリアリレートフィルム、ポリエーテルエーテルケトンフィルム等が挙げられる。好ましくは、本発明に用いられるエポキシ樹脂組成物と強い接着性を示し、難燃性で反りの小さなフィルムが好適である。

又、フィルムの表面を予めコロナ放電処理、薬品処理等の表面処理を行うことによりエポキシ樹脂組成物との接着性を大巾に改良することが可能である。尚、実質上未硬化状態とは架橋が一部進行しているが完結していない状態を意味する。

エポキシ樹脂組成物の層を形成する方法としてはエポキシ樹脂組成物のフィルムないしシートを作成してプラスチックフィルムの表面に融着する方法、プラスチックフィルムの表面にエポキシ樹脂組成物を塗布する方法等を挙げることができる。

本発明において利用する硬化方法は第1段階として打ち抜き成形品が被接着物に溶融して接着し、かつ流れ出さない温度でゲル化させ、第2段階として第1段階よりも高温でエポキシ樹脂組成物が

流れ出すことなく完全硬化させるという方法であるが、打ち抜き成形品は硬化剤を含有しているため熱により硬化が始まる、熱壁のパラメーターとして硬化温度と硬化時間があるが、例えば低い硬化温度では充分な硬化特性が出るのに長時間必要となり、高い硬化温度では短時間となる(但しエポキシ樹脂組成物が溶融する必要があるため、低い硬化温度といつても下限がある)。

まず第1段階の硬化としては打ち抜き品が溶融開始する付近の温度に保ち、被接着物にミクロ的に一部溶融させ、接着させる。この時点では溶融粘度は低いためマクロ的には樹脂は流れ出ない。この状態でゲル化するまで硬化時間を保持する。

次に第2段階の硬化として高温にして短時間で完全硬化させる。この際、第1段階でゲル化しているために流れ出すことはなく、ほぼ形状を保持する。第1段階の被接着物に溶融して接着し、かつ流れ出さない温度はエポキシ樹脂、熱可塑性樹脂、無機充填材、硬化剤の種類、配合量によって決定されるが、通常は50~120℃の範囲である。

保持性を更に高くすることが可能で、又エポキシ樹脂組成物のシートを補強しているため割れ、欠けを防止することができる。

#### (実施例)

以下に実施例及び比較例を挙げて本発明について説明する。

#### 実施例1~8

第1表に示す成分を120℃で1分間ミキサーにより溶融混合し、120℃に設定したプレスで、溶融混合物をプレスして肉厚が約0.7mmのシート状にした。このシートを外側の一边が10mmで、内側の一边が8mmの正方形枠状に打ち抜いた。この打ち抜き品をセラミック上に置き第1段階の硬化として100℃に設定したオープン中で1時間硬化させた。この時点でのセラミックとの接着性及び線幅の広がりを測定した。続いて第2段階の硬化として150℃に設定したオープン中で1時間硬化させた。硬化後のセラミックとの接着性、線幅の広がり及び硬化の度合を評価するためにガラス転移点(T<sub>g</sub>)を測定した。又フィルムをラミネートす

第2段階の硬化温度は通常100~180℃の範囲で且つ第1段階よりも高い温度が採用される。

又、上記に述べたようにフィルムをラミネートすることにより、フィルムが溶融しているエポキシ樹脂組成物の流れを抑える働きがあり、第1段階の打ち抜き成形品が被接着物に溶融して接着し、且つ流れ出さない温度の範囲が広がると共に、より形状保持性の高いものとなる。

#### (発明の効果)

本発明の接着性高形状保持性成形体を用いると、

- ① COB流れ防止枠においては、枠の線幅を保持しているため不必要な部分への流れ込みをなくすることができ、より集積度を上げることが可能であり、又、肉厚も厚くすることが容易で枠状に打ち抜いた成形品を基板上に設置するだけなので作業性も良い。
- ② コイルの防錆においても、封止、封口したい箇所以外へ接着剤が流れ出さないことが可能となる。
- ③ フィルムをラミネートすることにより、形状

る場合はプレス時において溶融混合物をフィルム上に置いてプレスを行った。結果を第1表に示す。

尚、表において、

- |            |                    |
|------------|--------------------|
| (1) エポキシ樹脂 | エピコート1004          |
| (2) 熱可塑性樹脂 | Mn=50000のポリエステル系樹脂 |
| (3) 熱可塑性樹脂 | Mn=50000のポリアミド系樹脂  |
| (4) 無機充填材  | 溶融シリカ              |
| (5) 硬化剤    | イミダゾール系硬化剤         |
| (6) フィルム   |                    |
| PI         | ポリイミドフィルム          |
| PPS        | ポリフェニレンサルファイドフィルム  |

#### (7) ゲルタイム

キュラストメーターにて100℃で測定した。

#### (8) 線幅の広がり

硬化後の線幅(mm)ーちとの線幅(mm)

#### (9) セラミックとの接着性

接着している場合を○、接着していない場

合をXとした。

(10) T<sub>g</sub>TMA (Thermomechanical analysis) 法  
により測定した。

第 1 表

実施例	1	2	3	4	5	6	7	8
(1)エポキシ樹脂	100	100	100	100	100	100	100	100
(2)熱可塑性樹脂	30	50			30	50		
(3)熱可塑性樹脂			30	50			30	50
(4)無機充填材	100	50	100	50	100	50	100	50
(5)硬化剤	2	2	2	2	2	2	2	2
(6)フィルム	ナシ	ナシ	ナシ	ナシ	PI	PI	PPS	PPS
(7)ゲルタイム (100℃)(分)	50	48	52	50	50	48	52	50
(8)第1段階硬化 後線幅の広がり (mm)	0.1	0.12	0.08	0.1	0.03	0.03	0.04	0.04
(9)セラミックとの 接着性	○	○	○	○	○	○	○	○
第2段階硬化 後線幅の広がり (mm)	0.1	0.12	0.08	0.1	0.03	0.03	0.04	0.04
セラミックとの 接着性	○	○	○	○	○	○	○	○
(10) T <sub>g</sub> (℃)	75	85	80	70	75	85	80	70

比較例 1 ~ 9

第2表に示す成分を使用して実施例と同様にし  
て実験を行った。比較例1~4は第1段階の硬化  
温度を変えた場合で、比較例1~2では第1段階  
の硬化温度が低く、ゲル化していないため、第2  
段階の硬化温度を150℃にするとエポキシ樹脂組  
成物は流れ出す。比較例3~4では第1段階の硬  
化温度が高いため、第1段階の硬化時にエポキシ  
樹脂組成物が流れ出してしまふ。比較例5では硬  
化を2段階に分けずに150℃で1段階で硬化させ  
た。比較例6~9は請求範囲外の配合部数を用い  
た場合である。結果を第2表に示す。尚、比較例  
7では打ち抜き加工が不可能で、比較例8ではニ  
ーダーのスクリーンの摩耗が大きく、比較例9で  
は硬化時の変形が大であった。

第 2 表 (続き)

比較例	1	2	3	4
(1)エポキシ樹脂	100	100	100	100
(2)熱可塑性樹脂	30	30	30	30
(4)無機充填材	100	100	100	100
(5)硬化剤	2	2	2	2
(7)ゲルタイム (100℃) (分)	50	50	50	50
第1段階硬化温度 (℃)	80	90	110	120
(8)線幅の広がり (mm)	0.03	0.05	0.3	0.6
(9)セラミックとの接着性	X	X	○	○
第2段階硬化温度 (℃)	150	150	150	150
線幅の広がり (mm)	0.8	0.6	0.3	0.6
セラミックとの接着性	○	○	○	○
(10) T <sub>g</sub> (℃)	68	70	75	78

比較例	5	6	7	8	9
(1)エポキシ樹脂	100	100	100	100	100
(2)熱可塑性樹脂	30	100	2	30	30
(4)無機充填材	100	50	100	500	0
(5)硬化剤	2	2	2	2	2
(7)ゲルタイム (100℃) (分)	50	55	40	52	40
第1段階硬化温度 (℃)	ナシ	100	100	100	100
(8)線幅の広がり (mm)		0.2	—	0.03	0.3
(9)セラミックとの接着性		○	—	X	○
第2段階硬化温度 (℃)	150	150	—	150	150
線幅の広がり (mm)	1.4	0.25	—	0.6	0.3
セラミックとの接着性	○	○	—	○	○
(10) T <sub>g</sub> (℃)	78	55	—	75	68

(以 上)

出 願 人 東洋ゴム工業株式会社

代 理 人 井理士 田 村 巖